

10/534608

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/046812 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03C 1/005, 1/015, 1/035, 1/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012113

(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 20 日 (20.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).

さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP). 黒田浩一郎 (KURODA, Koichiro) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

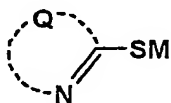
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 暁也 (KONDO, Toshiya) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER HALIDE PHOTOSENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法



(S)

(57) Abstract: A silver halide photosensitive material having a high photosensitivity, undergoing little fog, and having a favorable gradation, a long shelf life, a favorable pressure resistance, an excellent text image reproducibility, and an excellent color reproducibility even if the silver halide photosensitive material is exposed to light by any one of digital exposing devices having various exposure light sources and exposure systems, and an image forming method therefor are disclosed. The silver halide photosensitive material having on a support at least one silver halide emulsion layer containing silver halide particles that contain silver chloride at a content of 90 mole% or more is characterized in that at least one kind of compound expressed by general formula (S) is contained in the silver halide particles, on the silver chloride particles, and in the binder in the silver halide emulsion layer.

[続葉有]

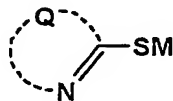
WO 2004/046812 A1



## (57) 要約:

本発明は、露光光源や露光方式等が異なる様々なデジタル露光装置で露光した場合でも、高感度、低カブリ、良好な階調性、保存性、耐圧性を有し、文字画像の再現性や色再現性に優れたハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法を提供する。このハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも1層有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子内部、ハロゲン化銀粒子表面及びバインダー中にそれぞれ下記一般式(S)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする。

## 一般式(S)



## 明細書

## ハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法

## 5 技術分野

本発明は、デジタル情報に基づき露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法に関し、特に、露光光源や露光方式等が異なる様々なデジタル露光装置で露光した場合でも、高感度、低カブリ、良好な階調性、保存性、及び耐圧性を有し、文字画像の再現性や色再現性に優れたハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法に関する。

## 背景技術

近年、コンピュータの演算能力の向上やネットワーク技術の進歩に合わせて、画像をデジタルデータとして取り扱う機会が急速に増加している。デジタルカメラで撮影された画像情報、あるいはフィルム、プリントからスキャナなどを用いてデジタルデータ化された画像情報は、コンピュータ上で編集加工したり、更には文字やイラスト等のデータを付加したりすることも比較的容易に行える。このようなデジタル化された画像情報に基づいたハードコピーを作成するハードコピー材料には、例えば、昇華型熱転写プリント、溶融型熱転写プリント、インクジェットプリント、静電転写型プリント、サーモオートクロームプリント、ハロゲン化銀写真感光材料等が挙げられるが、中でも、ハロゲン化銀写真感光材料（以下、単に感光材料ともいう）は、高感度であること、階調性に優れていること、画像保存性に優れていること、低コストであること

等、他のプリント材料に比べて非常に優れた特性を有している。特に高品質なハードコピーの作成用として、今日盛んに用いられている。

デジタルデータ化された画像情報は、コンピューター上での編集加工が比較的容易に行えるため、例えば、人物、風景、静物等の写真撮影データに基づいた画像等（以下、「シーン画像」と称す）と、文字画像（特に、細くて小さな黒文字画像）が混在する画像を扱う機会が増加している。そのため、デジタルデータに基づく画像出力においては、シーン画像はより自然に、文字画像は滲みなく再現させるという2つの要求を同時に満足する必要がある。

デジタルデータ化された画像情報に基づいて露光を行うデジタル露光装置として、現在多くの機種が販売されており、また、露光光源や制御装置等の進歩と相まって新しいデジタル露光装置も数多く研究開発されている。これらのデジタル露光装置の中でも、露光光源としてレーザーやLEDのように光源波長分布がシャープなものを用いる装置が主流になりつつある。しかし、各種デジタル露光装置が搭載しているレーザーやLEDの種類は統一されているわけではなく、露光装置毎に露光波長が異なる場合が多い。更に、同じ露光光源を用いていても、露光ビームの重なり比率、隣接画素との露光時間間隔、1画素当たりの露光時間及び露光強度など、様々な点において異なる場合が多い。そのため、露光装置が異なると、再現されるプリント品質が変動し、特に文字画像の輪郭に色滲みを生じてしまう場合があり、その改善が望まれていた。

また、デジタル露光装置の種類によっては、低露光量域での光量を安定に制御することが難しいためか、同じデジタルデータを用いてプリントしたにもかかわらず、ハイライト領域でのプリント濃度にばらつきが生じる場合があり、その軽減が望まれていた。

露光装置毎に、あるいは使用環境毎に感光材料を最適化することで、このような問題は軽減できるが、市場に展開されているデジタル露光装置の種類は数多く、また、今後も増え続けていくことが予想され、現実的な対応ではない。このような状況下において、どのような露光装置を用いても、また使用環境が  
5 変化しても、文字輪郭がシャープでかつ滲みが小さく、また色再現性に優れた美しいプリントが得られるハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法が望まれていた。

一方、最近では 1 Hour Photo と称する短時間処理（45分～1時間仕上げ）を売り物にするミニラボ店が増加しつつある。

10 この為現像処理性の優れた塩化銀の含有率の高いカラーペーパーが普及してきている。塩化銀の含有率が高いカラーペーパーは、上記デジタル露光をする  
と、通常のアナログ露光に対して高い感度が得られにくく、また、階調性、カブリ性、露光前試料の保存性、ひっかき傷などに対する耐圧性などに問題があり、様々なカブリ抑制剤による改良技術が開示されているが（例えば、特許文  
15 献 1～3 参照。）、十分な効果が得られていないのが現状である。特に感度、階調性（ひいては色再現性）及び保存性に問題があり、早急な改善が望まれている。

本発明は、デジタル情報に基づき露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法に関し、特に、露光光源や露  
20 光方式等が異なる様々なデジタル露光装置で露光した場合でも、高感度、低カブリ、良好な階調性、保存性、耐圧性を有し、文字画像の再現性や色再現性に優れたハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法を提供するものである。

(特許文献 1)

特開 2002-182326 号公報

(特許文献 2)

特開 2002-162707 号公報

5 (特許文献 3)

特開 2001-188311 号公報

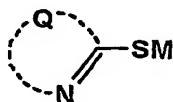
## 発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

- 10 (1) 支持体上に塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも 1 層有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子内部、ハロゲン化銀粒子表面及びバインダー中にそれぞれ下記一般式 (S) で表される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

15

一般式(S)



(式中、Qは5員もしくは6員の含窒素複素環を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子もしくは1価のカチオンを形成するに必要な基を表す。)

(2) 前記ハロゲン化銀粒子内部において前記一般式 (S) で表される化合物の含有濃度が異なる2相以上のハロゲン化銀相を有することを特徴とする

(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

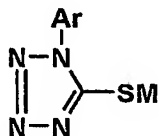
(3) 前記ハロゲン化銀粒子内部において前記一般式(S)で表される化合物の含有濃度が最大であるハロゲン化銀相の外側に、前記一般式(S)で表される化合物の含有濃度が最大であるハロゲン化銀相よりも前記一般式(S)で表される化合物の含有濃度が小さいハロゲン化銀相を有することを特徴とする

5 (1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(4) 前記一般式(S)で表される化合物が下記一般式(S-2)で表される化合物であることを特徴とする(1)~(3)の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

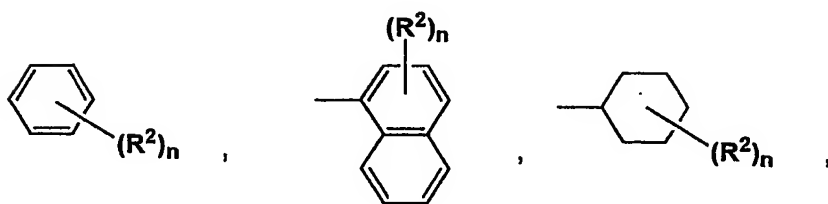
#### 一般式(S-2)

10



(式中、Arは下記で表される基を表し、

15



R<sup>2</sup>はアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホ基  
20 もしくはその塩、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル  
基またはスルホンアミド基を表す。nは0~2の整数を表す。Mは一般式(S)  
におけるMと同義である。)

(5) 膜面pHが4~7であることを特徴とする(1)~(4)の何れか1

項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(6) (1)～(5)の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を走査露光した後、発色現像処理することを特徴とする画像形成方法。

## 5 発明を実施するための最良の形態

本発明は、支持体上に塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも1層有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子内部、ハロゲン化銀粒子表面及びバインダー中にそれぞれ前記一般式(S)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする。

まず、一般式(S)で表される化合物について説明する。

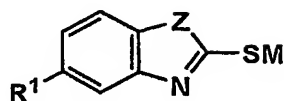
一般式(S)において、Qで表される5員複素環としては、例えば、イミダゾール環、テトラゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、ベンゾオキサゾール環などが挙げられ、Qで表される6員複素環としては、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環等が挙げられ、これらの5員もしくは6員の複素環は置換基を有するものも含む。

一般式(S)において、Mで表されるアルカリ金属原子としては、ナトリウム原子、カリウム原子等が挙げられる。

一般式(S)で示されるメルカプト化合物は、更に下記(S-1)、(S-2)、(S-3)及び(S-4)でそれぞれ示されるメルカプト化合物が好ましい。



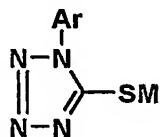
## 一般式(S-1)



- 5 式中、 $R^1$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、カルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、またはアミノ基を表し、Zは $-NH-$ 、 $-O-$ 、または $-S-$ を表し、Mは一般式(S)におけるMと同義である。

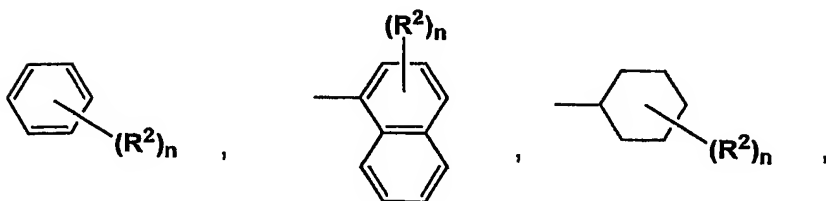
## 一般式(S-2)

10



式中、Arは下記で表される基を表し、

15



$R^2$ はアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基またはスルホンアミド基を表す。 $n$ は0～2の整数を表す。Mは一般式(S)におけるMと同義である。

一般式(S-1)及び(S-2)において、 $R^1$ 及び $R^2$ が表すアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基とし

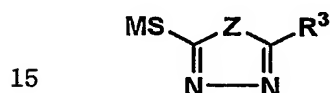
ては例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ、カルボキシル基もしくはスルホ基の塩としては例えばナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

一般式 (S-1) において、 $R^1$  が表すアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては例えば塩素原子、臭素原子等  
5 が挙げられる。

一般式 (S-2) において、 $R^2$  が表すアシルアミノ基としては例えばメチルカルボニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられ、カルバモイル基としては例えばエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられ、スルホンアミド基としては例えばメチルスルホアミド基、フェニルスルホアミド  
10 基等が挙げられる。

上記アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基等は更に置換基を有するものも含む。

### 一般式(S-3)



式中、Z は  $-NR^{31}-$ 、酸素原子または硫黄原子を表す。 $R^{31}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、 $-SR^{32}$ 、 $-NR^{33}$  ( $R^{33}$ )、 $-NHCO R^{34}$ 、 $-NH SO_2 R^{35}$  またはヘテロ環基を表し、 $R^{31}$  は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-CO R^{34}$ 、または  $-SO_2 R^{35}$  を表し、 $R^{32}$  及び  $R^{33}$  は水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、 $R^{34}$  及び  $R^{35}$  はアルキル基またはアリール基を表す。  
M は一般式 (S) の M と同義である。

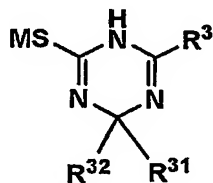
一般式 (S-3) における  $R^3$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  及び  $R^{35}$  が表すアルキル基としては例えば、メチル基、ベンジル基、エチル基、プロピル基等が、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

また、 $R^3$  及び  $R^{31}$  が表すアルケニル基としては例えばプロペニル基等が、シクロアルキル基としては例えばシクロヘキシル基等が挙げられる。また、 $R^3$  が表すヘテロ環基としては例えばフリル基、ピリジニル基等が挙げられる。

上記  $R^3$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  及び  $R^{35}$  で表されるアルキル基及びアリール基、 $R^3$  及び  $R^{31}$  で表されるアルケニル基及びシクロアルキル基、並びに  $R^3$  で表されるヘテロ環基は更に置換基を有するものも含む。

10

#### 一般式(S-4)

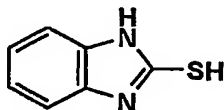


- 15 式中、 $R^3$  及び M はそれぞれ一般式 (S-3) における  $R^3$  及び M と同義の基を表す。また  $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は、それぞれ一般式 (S-3) における  $R^{31}$  及び  $R^{32}$  と同義の基を表す。

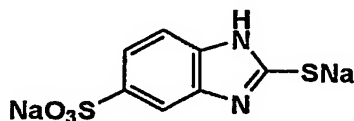
以下に一般式 (S) によって表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

#### S-1-1

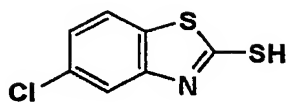


#### S-1-2



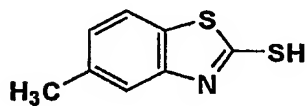
10

S-1-3

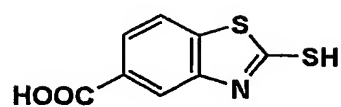


5

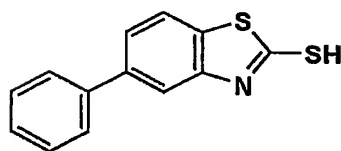
S-1-5



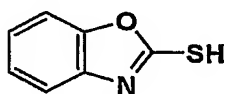
S-1-4



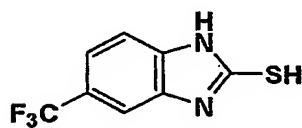
S-1-6



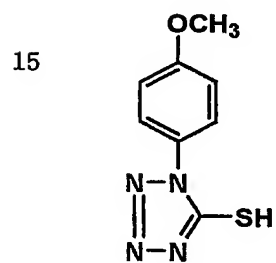
10 S-1-7



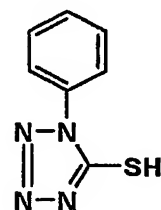
S-1-8



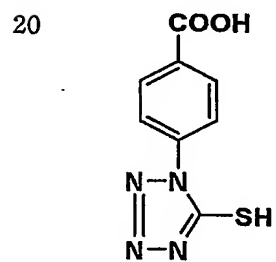
S-2-1



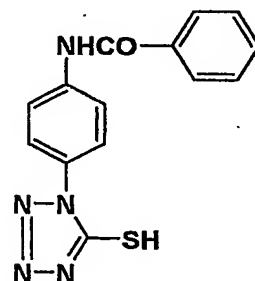
S-2-2



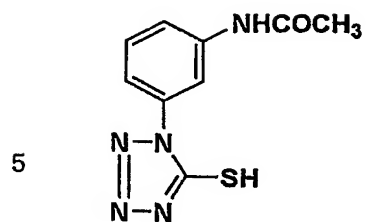
S-2-3



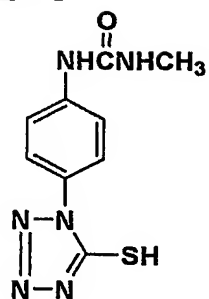
S-2-4



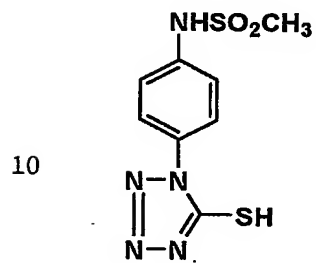
S-2-5



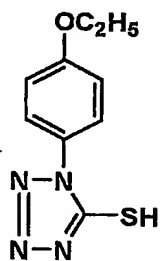
S-2-6





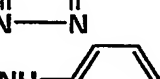

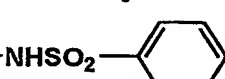
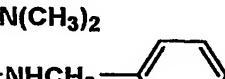
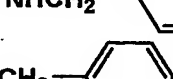
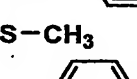


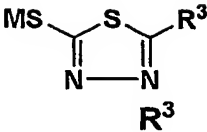





S-2-7

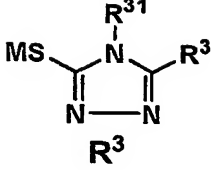
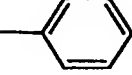



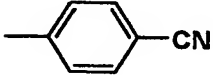

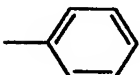
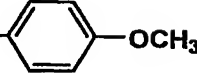





S-2-8

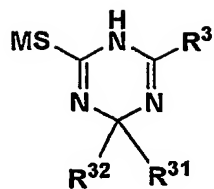


例示化合物	$  \begin{array}{c}  \text{MS} \quad \text{O} \quad \text{R}^3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{N} \quad \text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{R}^3  \end{array}  $	M
S-3-1	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$
S-3-2	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{H}$
5 S-3-3	$-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
S-3-4	$-\text{C}_7\text{H}_{15}$	$-\text{H}$
S-3-5	$-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{Na}$
S-3-6		$-\text{H}$
S-3-7	$-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	$-\text{H}$
S-3-8	 $-\text{NHCH}_3$	$-\text{H}$
10 S-3-9		$-\text{H}$
S-3-10		$-\text{H}$
S-3-11		$-\text{H}$
S-3-12		$-\text{H}$
S-3-13	$-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{H}$
15 S-3-14		$-\text{H}$
S-3-15	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{H}$
S-3-16		$-\text{H}$
S-3-17		$-\text{H}$
S-3-18	$-\text{S}-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
20 S-3-19		$-\text{H}$
S-3-20	$-\text{SH}$	$-\text{H}$

例示化合物		M
S-3-21	—H	—H
S-3-22	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—H
5 S-3-23	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	—H
S-3-24	—C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—H
S-3-25		—H
S-3-26	 —NO <sub>2</sub>	—H
10 S-3-27	 —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—H
S-3-28		—H
S-3-29		—H
S-3-30	—NH <sub>2</sub> —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—H
15 S-3-31	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	—H
S-3-32	—SH	—H
S-3-33	—NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—H

例示化合物				
			$R^{31}$	M
	S-3-34	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$	$-\text{H}$
5	S-3-35	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
	S-3-36	$-\text{CH}_3$		$-\text{H}$
	S-3-37	$-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
	S-3-38	$-\text{NHCO}$ 	$-\text{CO}$ 	$-\text{H}$
	S-3-39	$-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{COCH}_3$	$-\text{H}$
10	S-3-40	$-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{CH}_2$ 	$-\text{H}$
	S-3-41	$-\text{NHCOC}_2\text{H}_5$		Na
	S-3-42	$-\text{NHCO}$ 		H
	S-3-43	$-\text{NHSO}_2\text{CH}_3$	$-\text{H}$	H
15	S-3-44	$-\text{NHCO}$ 	$-\text{CH}_3$	Na
	S-3-45	$-\text{NHCO}$ 	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H
	S-3-46	$-\text{NHCO}$ 	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 	$-\text{H}$



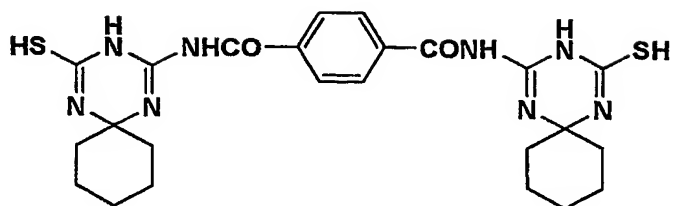


例示化合物

	$R^3$	$R^{31}$	$R^{32}$	M
5 S-4-1	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
S-4-2		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
S-4-3	$-\text{NH}_2$	$-\text{H}$		$-\text{H}$
S-4-4	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$-\text{H}$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{H}$
10 S-4-5	$-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
S-4-6	$-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
S-4-7	$-\text{NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$	$-\text{H}$

S-4-8

15



前記一般式(S)で示される化合物は、例えば、特公昭40-28496号、特開昭50-89034号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイティ(J. Chem. Soc.)49、1748(1927)、同4237(1952)、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)39、52469(1965)、米国特許2,824,001号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイティ、1723(1951)、特開昭56-111846号、米国特許1,275,701号、米国特許3,266,897号、同2,403,927号等に記載の化合物を包含し、合成法もこれらの文献に記載の方法に準じて合成することができる。

- 10 本発明では、一般式(S-2)で表される化合物を用いることが、本発明の効果を高める上で、特に好ましい態様である。

本発明に係る一般式(S)で表される化合物(以下化合物(S)と呼ぶ)を、本発明に係るハロゲン化銀乳剤層に含有させるには、水もしくは水と任意に混和可能な有機溶媒(例えば、メタノール、エタノール等)に溶解したのち添加  
15 すればよい。化合物(S)は単独で用いてもよいし、一般式(S)で示される他の化合物、または一般式(S)で示される化合物以外の他の安定剤もしくは、カブリ抑制剤と組み合わせて用いてもよい。

化合物(S)を添加する時期は、ハロゲン化銀粒子の形成開始前からハロゲン化銀粒子の形成開始終了前までの間に少なくとも1回、且つハロゲン化銀粒子の形成終了後から化学増感終了時までの間に少なくとも1回、且つ化学増感  
20 終了より後から塗布までの間に少なくとも1回であることが好ましく、ハロゲン化銀粒子形成中に少なくとも1回、かつハロゲン化銀粒子形成終了後から化学増感終了時までの間に少なくとも1回、且つ化学増感終了より後から塗布ま

での間に少なくとも1回であることがより好ましい。

化合物(S)の添加は、上記各々の添加において、瞬時に添加してもよいし、複数回に分けて添加してもよいし、時間をかけて添加あるいは関数添加をしてよい。

- 5 特に、ハロゲン化銀粒子内部に添加する場合は、含有濃度の異なる2相以上のハロゲン化銀相が形成されるように添加することが好ましく、ハロゲン化銀粒子の内部に含有濃度を最大にした相を形成し、更にその外側にそれよりも含有濃度の低い相を設けることが特に好ましい。

- また、ハロゲン化銀乳剤塗布液に直接添加してもよいし、隣接する非感光性  
10 親水性コロイド層用の塗布液に添加し、重層塗布時の拡散により、本発明に係るハロゲン化銀乳剤層のバインダー中に含有せしめてもよい。

添加量については特に制限はないが、通常はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル $\sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ モル $\sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲で添加される。

- 15 本発明の高塩化銀粒子は塩化銀含有率が少なくとも90モル%以上である必要がある。塩化銀含有率が90モル%を下回ると迅速処理性が損なわれる。好ましくは95モル%以上である。残りは実質的に沃化銀を含まない臭化銀からなることが好ましい。臭化銀含有率は0.03 $\sim$ 3モル%であることがより好ましく、特に好ましくは0.05 $\sim$ 2モル%である。

- 20 本発明のハロゲン化銀粒子は種々の形態で臭化銀を含有することができる。すなわちハロゲン化銀粒子全体に均一に臭化銀が分布したいわゆる固溶体を形成してもよいし、臭化銀を含有した相が粒子内に不均一に存在してもよい。不均一の場合は臭化銀を含有した相は種々の形態をとることができる。例えば、

臭化銀含有率の異なる相がコアあるいはシェルの形状となっていわゆるコア・シェル構造を形成してもよいし、臭化銀を多く含有する相が粒子の内部あるいは表面の一部に局在相を形成してもよい。本発明においては高感度が得られる点で臭化銀含有率の高い塩臭化銀相が粒子表面に局在していることが好ましい。

ハロゲン化銀粒子の形状は任意のものを用いることができる。(100)面を結晶表面として有する立方体の他に、米国特許4, 183, 756号、同4, 225, 666号、特開昭55-26589号、特公昭55-42737号や、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(J. Photographic Sci.) 21巻, 39頁(1973年)等の文献に記載された方法等により、八面体、十四面体、十二面体等の形状を有する粒子を造り、これを用いることもできる。更に、双晶面を有する粒子、平板状ハロゲン化銀粒子を用いてもよいが、本発明においては、生産性、製造安定性に優れる(100)面を結晶表面として有する立方体ハロゲン化銀粒子であることが好ましい。

15 ハロゲン化銀粒子は、単一の形状からなる粒子が好ましく用いられるが、単分散のハロゲン化銀乳剤を2種以上同一層に添加することもできる。

ハロゲン化銀粒子の粒径は特に制限はないが、迅速処理性及び感度等、他の写真性能などを考慮すると、好ましくは0.1~5.0  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.2~3.0  $\mu\text{m}$ 、特に立方体を用いる場合には、好ましくは0.1~1.2  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.2~1.0  $\mu\text{m}$ の範囲である。この粒径は、粒子の投影面積か直径近似値を使ってこれを測定することができる。粒子が実質的に均一形状である場合は、粒径分布は直径か投影面積として可成り正確にこれを表すことができる。

ハロゲン化銀粒子の粒径の分布は、好ましくは変動係数が0.05～0.22、更に好ましくは0.05～0.15の単分散ハロゲン化銀粒子であり、特に好ましくは0.05～0.15の単分散乳剤を2種以上同一層に添加することである。ここで変動係数は、粒径分布の広さを表す係数であり、次式によって定義される。

変動係数 =  $S / R$  (  $S$  は粒径分布の標準偏差、 $R$  は平均粒径を表す。 )

ここでいう粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合は、その直径、また、立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径を表す。

10 ハロゲン化銀乳剤の調製装置、方法としては、当業界において公知の種々の方法を用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、酸性法、中性法、アンモニア法の何れで得られたものであってもよい。該粒子は一時に成長させたものであってもよいし、種粒子を造った後で成長させてもよい。種粒子を造る方法と成長させる方法は、同じで  
15 あっても異なってもよい。

また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン化物を反応させる形式としては、順混合法、逆混合法、同時混合法、それらの組合せなど何れでもよいが、同時混合法で得られたものが好ましい。更に同時混合法の一形式として、特開昭54-48521号等に記載されている  $pAg$  コントロール・ダブルジェット法を用  
20 いることもできる。

また、特開昭57-92523号、同57-92524号等に記載の反応母液中に配置された添加装置から水溶性銀塩及び水溶性ハロゲン化物水溶液を供給する装置、独国公開特許2,921,164号等に記載された水溶性銀塩及

び水溶性ハロゲン化物水溶液を連続的に濃度変化して添加する装置、特表昭56-501776号等に記載の反応器外に反応母液を取り出し、限外濾過法で濃縮することによりハロゲン化銀粒子間の距離を一定に保ちながら粒子形成を行う装置などを用いてもよい。更に、必要であればチオエーテル等のハロゲン化銀溶剤を用いてもよい。

本発明のハロゲン化銀粒子は、その粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオンを単独もしくは併用して含有させることができる。例えばカドミウム、亜鉛、銅、タリウム、ガリウムなどの塩、あるいは鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの第VIII族遷移金属イオンの塩もしくは錯塩を挙げることができる。これらの金属イオンの添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。

本発明のハロゲン化銀粒子は、化学増感をすることが好ましい。化学増感法としては金化合物による金増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同3,320,069号）またはイリジウム、白金、パラジウム等の金属による増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同2,566,245号、同2,566,263号）あるいは含硫黄化合物を用いる硫黄増感法（例えば米国特許第2,222,264号）、あるいはこれらの2つ以上を組合せて用いることができる。

本発明のハロゲン化銀粒子は、硫黄増感または金増感、あるいはこれらの併用が好ましい。硫黄増感剤としては具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、アリルチオ尿素）、ローダニン類等の不安定硫黄化合物が挙げられ、ハロゲン化銀1モル当た

り一般に  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  モル程度を用いることができる。金増感剤としては具体的には、塩化金酸塩、クロロ金酸塩、チオシアナート金酸塩、硫化金、金セレナイド等が挙げられ、ハロゲン化銀 1 モル当たり一般に  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  モル程度を用いることができる。

- 5 本発明のハロゲン化銀乳剤は目的とする分光感度に対応する波長域の光を吸収する色素（分光増感色素）を添加して、所望の波長領域に光学的に分光増感できる。この時用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Hamer 著 Heterocyclic compounds—Cyanine dyes and related compounds (John Wiley and Sons; New York, 1964 年) に記載されている化合物を挙げることができる。本発明に用いられる分光増感色素としてはシアニン色素、メロシアニン色素、複合メロシアニン色素等がある。この他、複合シアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素がある。シアニン色素としてはシンプルシアニン色素、
- 10 カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素が好ましく用いられる。添加する分光増感色素は、そのまま結晶あるいは粉末のまま添加してもよいが、何らかの方法で溶解または分散して添加することが好ましい。分光増感色素を溶解するには炭素数 1～3 のアルコール、アセトン、ピリジンあるいはメチルセルソ
- 15 ルブのような水可溶性もしくはこれらの混合溶媒を用いればよい。また、界面
- 20 活性剤を用いてミセル分散したり、他の分散方法によって分散したものを用いてもよい。

本発明の分光増感色素の添加量は場合に応じて多岐にわたるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル、好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 1$

0<sup>-3</sup>モルである。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料には、イラジエーション防止やハレーションを防止したり、セーフライト安全性を向上させる目的で種々の波長域に吸収を有する、例えば欧州特許EP 3 3 7 4 9 0 A 2号の第27～76頁に  
5 記載の処理により脱色可能な染料（オキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に用いられるカップラーとしては、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応して340 nmより長波長域に分光吸収極大波長を有するカップリング生成物を形成し得るいかなる化合物をも用い  
10 ることができるが、特に代表的な物としては、波長域350～500 nmに分光吸収極大波長を有するイエローカップラー、波長域500～600 nmに分光吸収極大波長を有するマゼンタカップラー、波長域600～750 nmに分光吸収極大波長を有するシアンカップラーとして知られているものが代表的である。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に好ましく用いることのできるシア  
15 ンカップラーとしては、特開平4-114152号明細書17頁に記載の一般式（C-I）、（C-II）で表されるカップラーを挙げることができる。具体的な化合物は、同明細書18～21頁にCC-1～CC-9として記載されているものを挙げることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に好ましく用いることのできるマゼ  
20 ンタカップラーとしては、特開平4-114152号明細書12頁に記載の一般式（M-I）で表されるカップラーを挙げることができる。具体的な化合物は、同明細書13～16頁にMC-1～MC-7として記載されているものを挙げることができる。



本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に好ましく用いることのできるイエローカプラーとしては、特開平4-114152号明細書8頁に記載の一般式(Y-I)で表されるカプラーを挙げることができる。具体的な化合物は、同明細書9~11頁にYC-1~YC-9として記載されているものを挙げるこ  
5 とができる。中でも同明細書11頁に記載されているYC-8、YC-9は好ましい色調の黄色を再現でき好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に用いられるカプラーを添加するのに水中油滴型乳化分散法を用いる場合には、通常、沸点150℃以上の水不溶性高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点及び／または水溶性有機溶媒を併用  
10 して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散する。分散手段としては、攪拌機、ホモジナイザー、コロイドミル、フロッジェットミキサー、超音波分散機等を用いることができる。分散後、または、分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。カプラーを溶解して分散するために用いることのできる高沸点有機溶媒としては、ジオ  
15 クチルフタレート等のフタル酸エステル、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル類が好ましく用いられる。

また、高沸点有機溶媒を用いる方法に代えて、カプラーと水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマー化合物を、必要に応じて低沸点または水溶性有機溶媒に溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて種々  
20 の分散手段により乳化分散する方法をとることもできる。この時用いられる水不溶性で有機溶媒可溶性のポリマーとしては、ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)等を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に添加するその他の添加剤に関しては特

に制限はなく、例えばリサーチ・ディスクロジャーNo. 17643, 同No. 18716及び同No. 308119（それぞれ、以下RD17643、RD18716及びRD308119と略す）に記載されている。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料には、バインダーとしてゼラチンを  
5 用いることが有利であるが、必要に応じて他のゼラチン、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外のタンパク質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料では、適当な酸、アルカリ水溶液によ  
10 り、感光材料を構成する膜面pHを、4～7の範囲に調整することが好ましい。

本発明においては、バインダーの硬膜剤が使用される。硬膜剤としてはビニルスルホン型硬膜剤、クロトリアジン型硬膜剤が好ましく用いられる。ビニルスルホン型硬膜剤としては、特開昭61-249054号明細書25頁右上  
13行目～27頁右上2行目記載の化合物を好ましく用いることができる。更  
15 には、同上明細所26頁記載の化合物H-12がより好ましい。クロトリアジン系硬膜剤としては特開昭61-245153号明細書3頁左下1行目～3頁右下下から4行目及び3頁右下下から4行目～5頁左下記載の化合物が好ましく用いられる。更に同上明細書4頁記載のXII-1で示される化合物がより好ましい。これら硬膜剤は異種の化合物を併用することが好ましくまたどの層に  
20 添加してもよい。硬膜剤は、バインダーに対して0.1～10質量%で用いられるのが好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に用いる支持体としては、どのような材質を用いてもよく、白色顔料含有ポリエチレン被覆紙、バライタ紙、塩化

ビニルシート、白色顔料を含有したポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート支持体などを用いることができる。中でも白色顔料を含有するポリオレフィン樹脂層を表面に有する支持体が好ましい。

本発明に係る反射支持体に用いられる白色顔料としては、無機または有機の白色顔料を用いることができ、好ましくは無機の白色顔料が用いられる。例えば硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が挙げられる。白色顔料は好ましくは硫酸バリウム、酸化チタンである。

- 10 本発明に係る反射支持体の表面の耐水性樹脂層中に含有される白色顔料の量は、耐水性樹脂層中での含有量として10質量%以上であることが好ましく、更には13質量%以上の含有量であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましい。本発明に係る紙支持体の耐水性樹脂層中の白色顔料の分散度は、特開平2-28640号公報に記載の方法で測定することができる。
- 15 この方法で測定した時に、白色顔料の分散度が前記公報に記載の変動係数として0.20以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましく、0.10以下であることが更に好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は、必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火炎処理等を施した後、直接または下塗層（支持体表面の接着性、帯電防止性、寸度安定性、耐摩擦性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性及び／またはその他の特性を向上するための1または2以上の下塗層）を介して塗布されていてもよい。

ハロゲン化銀乳剤を用いた写真感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させ

るために増粘剤を用いてもよい。塗布法としては2種以上の層を同時に塗布することのできるエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用である。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料を用いて、写真画像を形成するには、  
5 ネガ上に記録された画像を、プリントしようとするハロゲン化銀写真感光材料上に光学的に結像させて焼き付けてもよいし、画像を一旦デジタル情報に変換した後その画像をCRT（陰極線管）上に結像させ、この像をプリントしようとするハロゲン化銀写真感光材料上に結像させて焼き付けてもよいし、デジタル情報に基づいてレーザー光の強度を変化させて走査することによって焼き付  
10 けてもよい。特に、レーザー光の強度を変化させて走査することによって焼き付ける方式が好ましい。

本発明において用いられる発色現像液に用いられる発色現像主薬は、種々のカラー写真プロセスにおいて広範囲に使用されるアミノフェノール系及びp-フェニレンジアミン系誘導体が含まれる。これらの化合物の例として下記の化  
15 合物を挙げることができる。

CD-1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

CD-2) 2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン

CD-3) 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン

CD-4) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -ブトキシエチル)

20 アニリン

CD-5) 2-メチル-4-(N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン

CD-6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -(メタンスルホ

ンアミド) エチル) - アニリン

CD-7) N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル) メタンスルホンアミド

CD-8) N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン

5 CD-9) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン

CD-10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -エトキシエチル) アニリン

発色現像液には、前記の発色現像主薬に加えて、既知の現像液成分化合物を  
10 添加することができる。通常、pH緩衝作用を有するアルカリ剤、塩化物イオン、ベンゾトリアゾール類等の現像抑制剤、保恒剤、キレート剤などが用いられる。

発色現像温度は通常15℃以上であり、一般的には20℃～50℃の範囲である。迅速処理のためには30℃以上で行うのが好ましい。発色現像時間は一  
15 般的に5秒～4分であるが、迅速処理を目的とした場合は5秒～1分の範囲で行われるのが好ましく、更に迅速化が要求される場合には5秒～30秒の範囲で行われるのが好ましい。このような迅速処理を行った場合の方が本発明の効果がより有効に発揮される。

本発明の感光材料を発色現像液を連続的に補充しながらランニング処理して  
20 いく場合、廃液による環境破壊を軽減するためには、発足現像液の補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たり20～150mlであることが好ましい。更に実質的にオーバーフローによる廃液が発生しないような補充にすることが好ましく、具体的な補充量としては20～60mlである。このような低補充ランニング処理を

行った場合の方が本発明の効果がより有効に発揮される。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、発色現像後、漂白処理及び定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に行なってもよい。定着処理の後、通常は水洗処理が行なわれる。また、水洗処理の代替として、安定化処理を行なってもよい。本発明のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いる現像処理装置としては、処理槽に配置されたローラーに感光材料をはさんで搬送するローラートランスポートタイプであっても、ベルトに感光材料を固定して搬送するエンドレスベルト方式であってもよいが、処理槽をスリット状に形成して、この処理槽に処理液を供給するとともに感光材料を搬送する方式や処理液を噴霧状にするスプレー方式、処理液を含浸させた担体との接触によるウェット方式、粘性処理液による方式なども用いることができる。

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

15 以下の方法によりハロゲン化銀乳剤を調製した。

##### 《青感性ハロゲン化銀乳剤の調製》

##### 〔乳剤 B-1～B-11の調製〕

40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に下記(A1液)及び(B1液)を、pAg=7.3、pH=3.0に制御しつつ30分かけて同時添加した。続いて下記(A2液)及び(B2液)を、pAg=8.0、pH=5.5に制御しつつ150分かけて同時添加した。更に、下記(A3液)及び(B3液)をpAg=8.0、pH=5.5に制御しつつ30分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、

pHの制御は硫酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

(A 1液)

塩化ナトリウム 3. 4 2 g

臭化カリウム 0. 0 3 g

5 水を加えて 2 0 0 m l

(A 2液)

塩化ナトリウム 7 1. 9 g

$K_2 I r C l_6$   $4 \times 10^{-8}$  モル / モル A g X

$K_4 F e ( C N )_6$   $2 \times 10^{-5}$  モル / モル A g X

10 臭化カリウム 0. 7 g

水を加えて 4 2 0 m l

(A 3液)

塩化ナトリウム 3 0. 8 g

臭化カリウム 0. 3 g

15 水を加えて 1 8 0 m l

(B 1液)

硝酸銀 1 0 g

水を加えて 2 0 0 m l

(B 2液)

20 硝酸銀 2 1 0 g

水を加えて 4 2 0 m l

(B 3液)

硝酸銀 9 0 g

水を加えて

180 ml

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径（立方体換算粒径） $0.64\ \mu\text{m}$ 、粒径の変動係数0.07、塩化銀含有率95.9.5モル%、臭化銀含有率0.5モル%の単分散立方体のハロゲン化銀乳剤B-1を調製した。

ハロゲン化銀乳剤B-1では、(A1液)及び(B1液)により粒子成長した部分を種部、(A2液)及び(B2液)により粒子成長した部分をコア部、(A3液)及び(B3液)により粒子成長した部分をシェル部とする。種部、コア部、シェル部がハロゲン化銀粒子の占める体積比率は各々3.3%、66.7%、30.0%であった。

上記ハロゲン化銀乳剤B-1の調製において、あらかじめ(A1液)、(A2液)、(A3液)に化合物(S-2-5)を最終的に得られたハロゲン化銀粒子（以下、AgXと略す。）に対して各々 $2.1 \times 10^{-6}$ モル/モルAgX、 $4.153 \times 10^{-6}$ モル/モルAgX、 $1.9 \times 10^{-6}$ モル/モルAgX添加したこと以外は同様にしてハロゲン化銀乳剤B-2を調製した。

更に上記ハロゲン化銀乳剤B-2の調製において、(A1液)、(A2液)及び(A3液)に添加する化合物の種類及び量を適宜調整、あるいは組合せて、下表に記載された構成となるハロゲン化銀乳剤B-3～B-11を調製した。



## 種部の構成

乳剤 番号	種部体積 (体積%)	種類	含有する化合物 S	
			含有量 (モル/モル A g X)	含有濃度 (モル/モル A g X)
5				
B-1	3.3	なし	0	0
B-2	3.3	S-2-5	$2.1 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-5}$
B-3	3.3	S-2-5	$4.2 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-4}$
B-4	3.3	S-2-5	$6.0 \times 10^{-7}$	$1.8 \times 10^{-5}$
10				
B-5	3.3	S-2-5	$2.1 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-5}$
B-6	3.3	S-2-5	$4.2 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-4}$
B-7	3.3	S-2-3	$2.1 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-5}$
B-8	3.3	S-1-4	$2.1 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-5}$
B-9	3.3	S-3-6	$2.1 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-5}$
15				
B-10	3.3	S-4-4	$2.1 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-5}$
B-11	3.3	なし	0	0

## コア部の構成

乳剤 番号	コア部体積 (体積%)	種類	含有する化合物 S	
			含有量 (モル/モル A g X)	含有濃度 (モル/モル A g X)
20				
B-1	66.7	なし	0	0

	B-2	66.7	S-2-5	$4.3 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-5}$
	B-3	66.7	S-2-5	$8.6 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
	B-4	66.7	S-2-5	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$
	B-5	66.7	S-2-5	$5.3 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$
5	B-6	66.7	S-2-5	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$
	B-7	66.7	S-2-3	$5.3 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$
	B-8	66.7	S-1-4	$5.3 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$
	B-9	66.7	S-3-6	$5.3 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$
	B-10	66.7	S-4-4	$5.3 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$
10	B-11	66.7	S-2-5	$5.3 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$

## シエル部の構成

乳剤		シエル部体積		含有する化合物 S	
番号	(体積%)	種類	含有量	含有濃度	
			(モル/モル AgX)(モル/モル AgX)		
	B-1	30	なし	0	0
	B-2	30	S-2-5	$1.9 \times 10^{-5}$	$6.3 \times 10^{-5}$
	B-3	30	S-2-5	$3.8 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
20	B-4	30	S-2-5	$5.4 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$
	B-5	30	S-2-5	$9.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$
	B-6	30	S-2-5	$1.5 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-4}$
	B-7	30	S-2-3	$9.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$

B-8	30	S-1-4	$9.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$
B-9	30	S-3-6	$9.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$
B-10	30	S-4-4	$9.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$
B-11	30	S-2-5	$9.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$

5

化合物 S の含有量は、最終的に形成されたハロゲン化銀総量に対する含有量で示した。

化合物 S の含有濃度は、種部、コア部、シェル部各々のハロゲン化銀量に対する含有量で示した。

#### 10 [青感性ハロゲン化銀乳剤 B-1A～B-11A の調製]

次に、上記ハロゲン化銀乳剤 B-1 に対し、 $65^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pAg } 7.3$ 、 $\text{pH } 5.6$  にて下記化合物を添加して熟成し、分光増感及び化学増感を最適に行った後に化合物 (S-2-2) を  $5 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 添加して冷却することで、青感性ハロゲン化銀乳剤 B-1A を得た。

15	1 : チオ硫酸ナトリウム	$5 \times 10^{-6}$ モル/モル AgX
	2 : 塩化金酸	$1.5 \times 10^{-5}$ モル/モル AgX
	3 : 化合物 (S-2-5)	$3 \times 10^{-4}$ モル/モル AgX
	4 : 増感色素 (BS-1)	$4 \times 10^{-4}$ モル/モル AgX
	5 : 増感色素 (BS-2)	$1 \times 10^{-4}$ モル/モル AgX

20 次いで上記青感性ハロゲン化銀乳剤 B-1A の調製において、ハロゲン化銀乳剤 B-1 を順次ハロゲン化銀乳剤 B-2～B-11 に置き換え、各乳剤について分光増感及び化学増感を最適に行うこと以外は同様にして、青感性ハロゲン化銀乳剤 B-2A～B-11A を得た。

## 〔青感性ハロゲン化銀乳剤 B-11B の調製〕

上記ハロゲン化銀乳剤 B-11A の調製において、化合物 (S-2-2) に代えて化合物 (S-1-4) を  $5 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 添加し、かつ化合物 (S-2-5) に代えて化合物 (S-4-4)  $5 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 5 添加すること以外は同様にして青感性ハロゲン化銀乳剤 B-11B を得た。

## 〔青感性ハロゲン化銀乳剤 B-11C の調製〕

上記ハロゲン化銀乳剤 B-11A の調製において、化合物 (S-2-2) 及び化合物 (S-2-5) の添加量を各々  $7 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX、 $6 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 添加すること以外は同様にして青感性ハロゲン化銀乳剤 10 B-11C を得た。

## 《緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製》

## 〔乳剤 G-1 ~ G-11 の調製〕

前記ハロゲン化銀乳剤 B-1 の調製において、(A1液)、(B1液)、(A2液)、(B2液)、(A3液) 及び (B3液) の添加時間を適宜変更した以外は同様にして、平均粒径 (立方体換算粒径)  $0.50 \mu\text{m}$ 、粒径の変動係数 0.08、塩化銀含有率 99.5 モル%、臭化銀含有率 0.5 モル% の単分散立方体乳剤であるハロゲン化銀乳剤 G-1 を得た。

また前記ハロゲン化銀乳剤 B-2 ~ B-11 の調製と同様に、(A1液)、(A2液) 及び (A3液) に添加する化合物の種類や量を適宜調整、あるいは組合 20 せて、上表と同様の構成となるハロゲン化銀乳剤 G-2 ~ G-11 を調製した。

## 〔緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1A ~ G-11A の調製〕

上記調製したハロゲン化銀乳剤 G-1 ~ G-11 に対し、 $65^\circ\text{C}$ 、pAg 7.1、pH 5.0 にて下記化合物を添加して熟成し、分光増感及び化学増感を最

適に行った後に化合物 (S-2-2) を  $8 \times 10^{-4}$  モル/モル A g X 添加して冷却することで、緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1 A ~ G-1 1 A を得た。

- |                   |                                  |
|-------------------|----------------------------------|
| 1 : 増感色素 (G S-1)  | $4 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X   |
| 2 : 塩化金酸          | $1.5 \times 10^{-5}$ モル/モル A g X |
| 5 3 : 化合物 (S-2-5) | $1.2 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X |
| 4 : チオ硫酸ナトリウム     | $4.5 \times 10^{-6}$ モル/モル A g X |

[緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1 1 B の調製]

上記ハロゲン化銀乳剤 G-1 1 A の調製において、化合物 (S-2-2) に代えて化合物 (S-1-4) を  $8 \times 10^{-4}$  モル/モル A g X 添加し、かつ化合物 (S-2-5) に代えて化合物 (S-4-4)  $1.2 \times 10^{-4}$  モル/モル A g X 添加すること以外は同様にして緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1 1 B を得た。

[緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1 1 C の調製]

上記ハロゲン化銀乳剤 G-1 1 A の調製において、化合物 (S-2-2) 及び化合物 (S-2-5) の添加量を各々  $1.2 \times 10^{-3}$  モル/モル A g X、 $3.2 \times 10^{-4}$  モル/モル A g X 添加すること以外は同様にして緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1 1 C を得た。

《赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製》

[乳剤 R-1 ~ R-1 1 の調製]

20 前記ハロゲン化銀乳剤 B-1 の調製において、(A 1 液)、(B 1 液)、(A 2 液)、(B 2 液)、(A 3 液) 及び (B 3 液) の添加時間を適宜変更した以外は同様にして、平均粒径 (立方体換算粒径)  $0.40 \mu\text{m}$ 、粒径の変動係数 0.08、塩化銀含有率 99.5 モル%、臭化銀含有率 0.5 モル%の単分散立方体

乳剤であるハロゲン化銀乳剤 R-1 を得た。

また前記ハロゲン化銀乳剤 B-2 ~ B-11 の調製と同様に、(A 1 液)、(A 2 液) 及び (A 3 液) に添加する化合物の種類や量を適宜調整、あるいは組合せて、上表と同様の構成となるハロゲン化銀乳剤 R-2 ~ R-11 を調製した。

5 [赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-1 A ~ R-11 A の調製]

上記調製したハロゲン化銀乳剤 R-1 ~ R-11 に対し、65℃、pAg 7.1、pH 5.0 にて下記化合物を添加して熟成し、分光増感及び化学増感を最適に行った後に化合物 (S-2-2) を  $8 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 添加して冷却することで、赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-1 A ~ R-11 A を得た。

10	1 : チオ硫酸ナトリウム	$1.2 \times 10^{-5}$ モル/モル AgX
	2 : 塩化金酸	$1.5 \times 10^{-5}$ モル/モル AgX
	3 : 化合物 (S-2-5)	$1.2 \times 10^{-4}$ モル/モル AgX
	4 : 増感色素 (RS-1)	$1 \times 10^{-4}$ モル/モル AgX
	5 : 増感色素 (RS-2)	$1 \times 10^{-4}$ モル/モル AgX

15 [赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-11 B の調製]

上記ハロゲン化銀乳剤 R-11 A の調製において、化合物 (S-2-2) に代えて化合物 (S-1-4) を  $8 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 添加し、かつ化合物 (S-2-5) に代えて化合物 (S-4-4)  $1.2 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 添加すること以外は同様にして赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-11 B を得た。

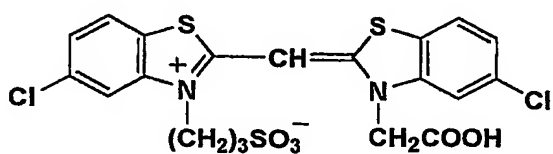
[赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-11 C の調製]

上記ハロゲン化銀乳剤 R-11 A の調製において、化合物 (S-2-2) 及び化合物 (S-2-5) の添加量を各々  $1.2 \times 10^{-3}$  モル/モル AgX、3.

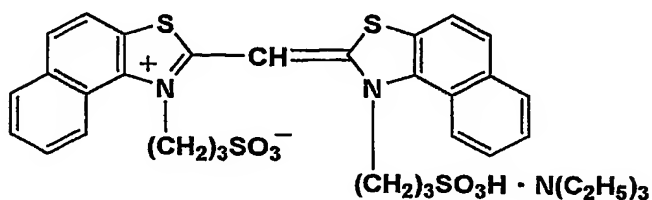
$2 \times 10^{-4}$  モル／モル A g X 添加すること以外は同様にして赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-11C を得た。

また、赤感光性ハロゲン化銀乳剤の調製では、SS-1 を  $2.0 \times 10^{-3}$  モル／モル A g X 添加した。

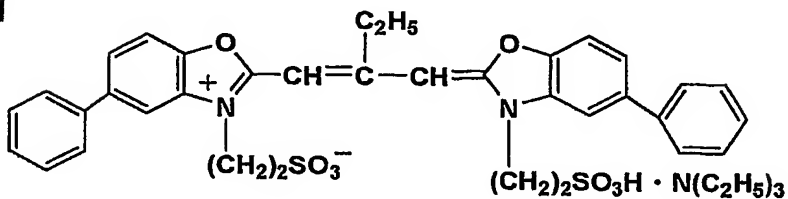
5

**BS-1**

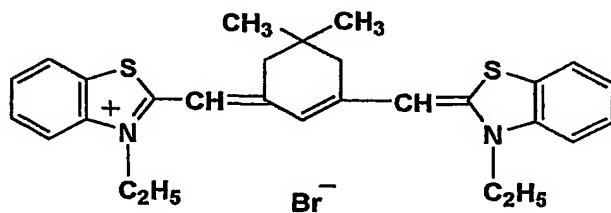
10

**BS-2**

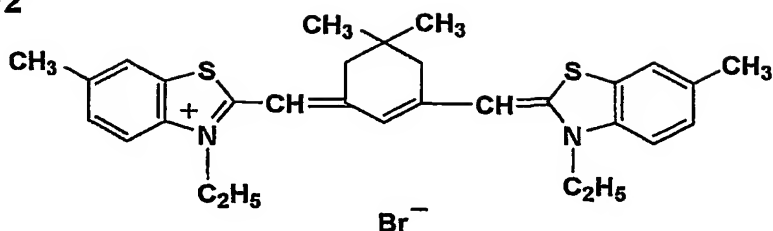
15

**GS-1**

20

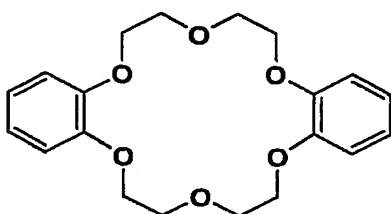
**RS-1**

RS-2



5

SS-1



## 10 《ハロゲン化銀写真感光材料の作製》

## 〔試料 101 の作製〕

坪量 180 g/m<sup>2</sup> の紙パルプの感光層塗布面に、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 15 質量% の含有量で分散して含む高密度熔融ポリエチレンをラミネートし、裏面には高密度ポリエチレンをラミネートした反射支持体を  
15 コロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、更に下記の構成からなる各写真構成層を塗設して、ハロゲン化銀写真感光材料である試料 101 を作製した。

塗布液は下記のようにして調製した。

## (第 1 層塗布液)

イエローカプラー (Y-1) 3.34 g、イエローカプラー (Y-2) 10.  
20 02 g、イエローカプラー (Y-3) 1.67 g、色素画像安定剤 (ST-1)  
1.67 g、色素画像安定剤 (ST-2) 1.67 g、色素画像安定剤 (ST-5) 3.34 g、ステイン防止剤 (HQ-1) 0.167 g、画像安定剤 A  
2.67 g、高沸点有機溶媒 (DBP) 5.0 g 及び高沸点有機溶媒 (DNP)



1. 67 g に酢酸エチル 60 ml を加えて溶解し、10%界面活性剤 (SU-1) 5 ml を含有する7%ゼラチン水溶液 320 ml に超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてイエローカプラー分散液 500 ml を作製した。この分散液を、下記条件で調製した青感性塩臭化銀乳剤 (B-1A) と混合し第15層塗布液を調製した。

(第2層～第7層塗布液)

第2層～第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に下表の塗布量になるように各塗布液を調製した。

尚、第2層、第4層及び第7層には、硬膜剤として (H-1)、(H-2) を10添加した。また、各層には、表面張力調整用の塗布助剤として、界面活性剤 (SU-2)、(SU-3) を添加した。また、各層に防黴剤 (F-1) を全量が 0.04 g/m<sup>2</sup> となるように添加した。尚、下記に記載のハロゲン化銀乳剤は、銀に換算した値で示した。

	第7層 (保護層)	g / m <sup>2</sup>
15	ゼラチン	0.70
	DBP	0.002
	DIDP	0.002
	二酸化珪素	0.003
	第6層 (紫外線吸収層)	
20	ゼラチン	0.40
	AI-1	0.01
	紫外線吸収剤 (UV-1)	0.07
	紫外線吸収剤 (UV-2)	0.12

	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 0 5
	第5層 (赤感性層)	
	ゼラチン	1. 0 0
	赤感性塩臭化銀乳剤 (E m - R 1 A)	0. 1 7
5	シアンカプラー (C - 1)	0. 2 2
	シアンカプラー (C - 2)	0. 0 6
	色素画像安定化剤 (S T - 1)	0. 0 6
	ステイン防止剤 (H Q - 1)	0. 0 0 3
	D B P	0. 1 0
10	D O P	0. 2 0
	第4層 (紫外線吸収層)	
	ゼラチン	0. 9 4
	A I - 1	0. 0 2
	紫外線吸収剤 (U V - 1)	0. 1 7
15	紫外線吸収剤 (U V - 2)	0. 2 7
	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 0 6
	第3層 (緑感性層)	
	ゼラチン	1. 3 0
	A I - 2	0. 0 1
20	緑感性塩臭化銀乳剤 (E m - G 1 A)	0. 1 2
	マゼンタカプラー (M - 1)	0. 0 5
	マゼンタカプラー (M - 2)	0. 1 5
	色素画像安定化剤 (S T - 3)	0. 1 0

	色素画像安定化剤 ( S T - 4 )	0. 0 2
	D I D P	0. 1 0
	D B P	0. 1 0
	第2層 ( 中間層 )	
5	ゼラチン	1. 2 0
	A I - 3	0. 0 1
	ステイン防止剤 ( H Q - 1 )	0. 0 2
	ステイン防止剤 ( H Q - 2 )	0. 0 3
	ステイン防止剤 ( H Q - 3 )	0. 0 6
10	ステイン防止剤 ( H Q - 4 )	0. 0 3
	ステイン防止剤 ( H Q - 5 )	0. 0 3
	D I D P	0. 0 4
	D B P	0. 0 2
	第1層 ( 青感性層 )	
15	ゼラチン	1. 1 0
	青感性塩臭化銀乳剤 ( E m - B 1 A )	0. 2 4
	イエローカプラー ( Y - 1 )	0. 1 0
	イエローカプラー ( Y - 2 )	0. 3 0
	イエローカプラー ( Y - 3 )	0. 0 5
20	色素画像安定化剤 ( S T - 1 )	0. 0 5
	色素画像安定化剤 ( S T - 2 )	0. 0 5
	色素画像安定化剤 ( S T - 5 )	0. 1 0
	ステイン防止剤 ( H Q - 1 )	0. 0 0 5

画像安定剤 A	0.08
画像安定剤 B	0.04
DNP	0.05
DBP	0.15

- 5 支持体：ポリエチレンラミネート紙（微量の着色剤を含有）

試料 101 の作製に用いた各添加剤の詳細は、以下の通りである。

SU-1：トリ-*i*-プロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

SU-2：スルホ琥珀酸ジ（2-エチルヘキシル）・ナトリウム

SU-3：スルホ琥珀酸ジ（2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, -オクタ

- 10 フルオロペンチル）・ナトリウム

DBP：ジブチルフタレート

DNP：ジノニルフタレート

DOP：ジオクチルフタレート

DIDP：ジ-*i*-デシルフタレート

- 15 H-1：テトラキス（ビニルスルホニルメチル）メタン

H-2：2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-*s*-トリアジン・ナトリウム

HQ-1：2, 5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノ

HQ-2：2, 5-ジ-*s*-デシルハイドロキノ

HQ-3：2, 5-ジ-*s*-テトラデシルハイドロキノ

- 20 HQ-4：2-*s*-デシル-5-*s*-テトラデシルハイドロキノ  
ン

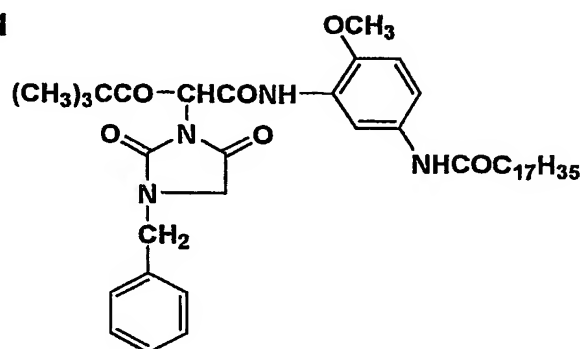
HQ-5：2, 5-ジ〔（1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル）  
ブチル〕ハイドロキノ

画像安定剤 A : p-tert-オクチルフェノール

画像安定剤 B : ポリ ( t-ブチルアクリルアミド )

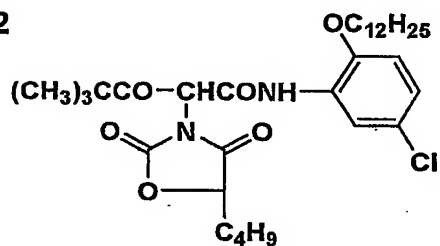
Y-1

5



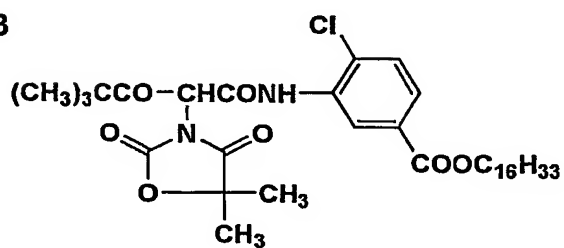
Y-2

10



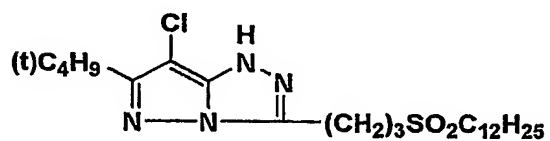
Y-3

15

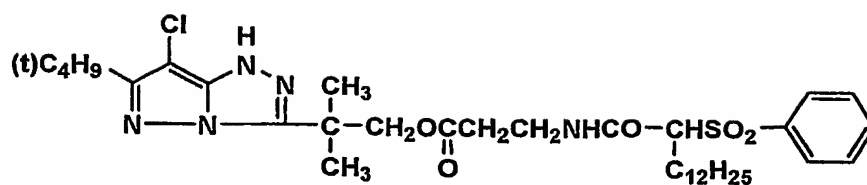


M-1

20

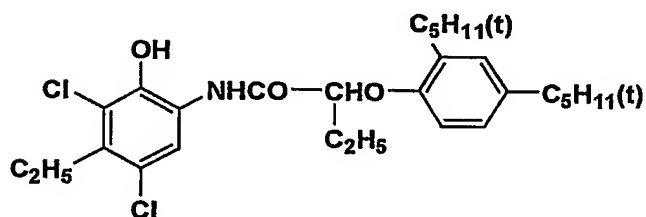


M-2



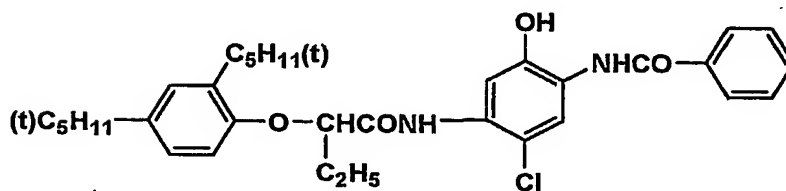
5

C-1



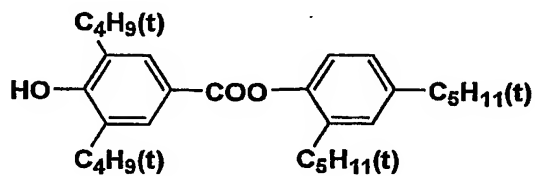
10

C-2

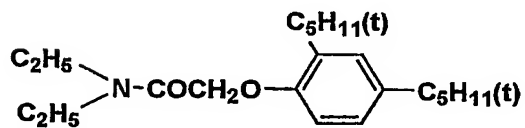


15

ST-1

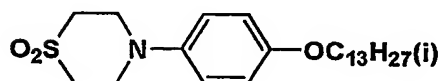


ST-2

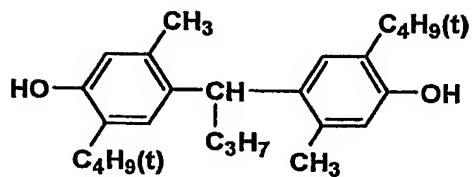


20

ST-3

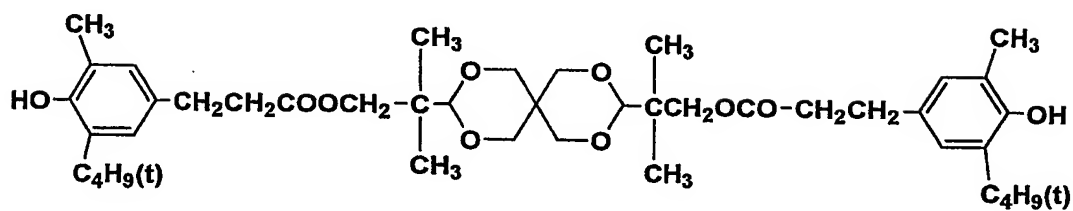


## ST-4



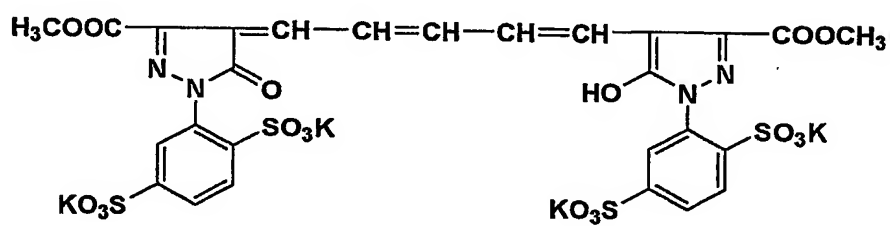
5

## ST-5

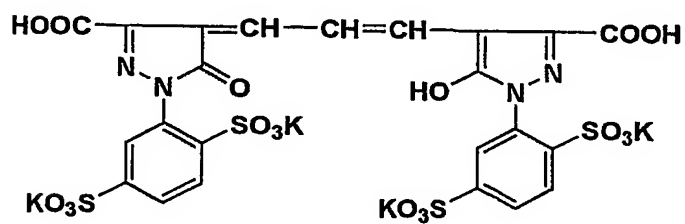


10

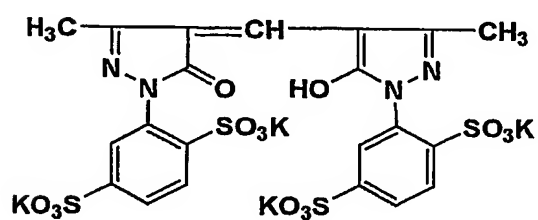
## AI-1



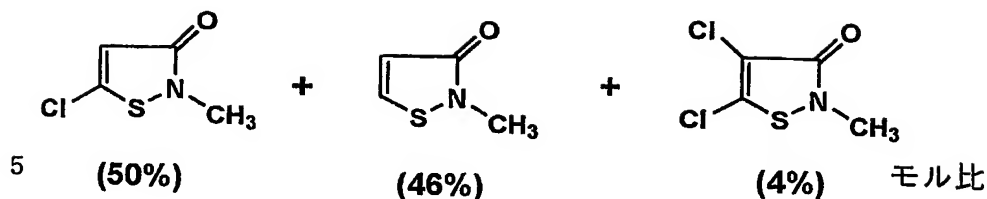
## 15 AI-2



## 20 AI-3



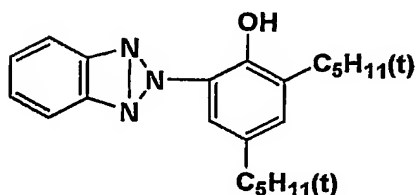
## F-1



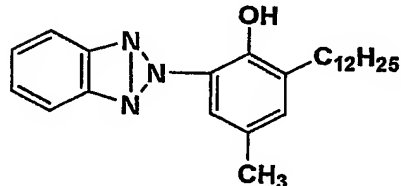
モル比(50:46:4)の混合物

## UV-1

10



## UV-2



## 15 [試料 102 及び 103 の作製]

上記試料 101 の作製において、青感性ハロゲン化銀乳剤 B-1A を各々 B-2A 及び B-3A に、緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1A を各々 G-2A 及び G-3A に、赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-1A を各々 R-2A 及び R-3A に変更した以外は同様にして、試料 102 及び 103 を作製した。

## 20 [試料 104 の作製]

上記試料 101 の作製において、第 1 層、第 3 層及び第 5 層の塗布液調製の際、化合物 (S-2-5) を各々  $5 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX、 $6 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX、 $8 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX 添加すること以外は同様にして



試料 104 を作製した。

〔試料 105～115 の作製〕

上記試料 104 の作製において、青感性ハロゲン化銀乳剤 B-1A を順次 B-2A～11A 及び B-11B に、緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1A を順次 G-2A～G-11A 及び G-11B に、赤感性ハロゲン化銀乳剤 R-1A を順次 R-2A～R-11A 及び R-11B に変更した以外は同様にして、試料 105～115 を作製した。

〔試料 116 の作製〕

上記試料 114 の作製において、第 1 層、第 3 層及び第 5 層の塗布液調製の  
10 際、化合物 (S-2-5) に代えて化合物 (S-1-4) を各々  $5 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX、 $6 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX、 $8 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX 添加すること以外は同様にして試料 116 を作製した。

〔試料 117 の作製〕

上記試料 114 の作製において、第 1 層、第 3 層及び第 5 層の塗布液調製の  
15 際、化合物 (S-2-5) に代えて化合物 (S-3-6) を各々  $5 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX、 $6 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX、 $8 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX 添加すること以外は同様にして試料 117 を作製した。

〔試料 118 の作製〕

上記試料 114 の作製において、第 1 層、第 3 層及び第 5 層の塗布液調製の  
20 際、化合物 (S-2-5) に代えて化合物 (S-4-4) を各々  $5 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX、 $6 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX、 $8 \times 10^{-4}$  モル／モル AgX 添加すること以外は同様にして試料 118 を作製した。

尚、上記各試料の作製において、膜面 pH がそれぞれ下表に記載された値と

なるように各層の塗布液 pH を調整して塗布を実施した。

〔試料 119 及び 120 の作製〕

上記試料 114 の作製において、膜面 pH がそれぞれ下表に記載された値となるように各層の塗布液 pH を調整して塗布を実施すること以外は同様にして

5 試料 119 及び 120 試料を作製した。

〔試料 121 の作製〕

上記試料 101 の作製において、青感性ハロゲン化銀乳剤 B-1A を B-1  
1C に、緑感性ハロゲン化銀乳剤 G-1A を G-11C に、赤感性ハロゲン化  
銀乳剤 R-1A を R-11C に変更し、かつ第 1 層、第 3 層及び第 5 層の塗布  
10 液調製の際、化合物 (S-2-5) を各々  $9 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX、 $9 \times$   
 $10^{-4}$  モル/モル AgX、 $1.1 \times 10^{-3}$  モル/モル AgX 添加し、膜面 pH  
が下表に記載された値となるように各層の塗布液 pH を調整して塗布を実施す  
ること以外は同様にして試料 121 を作製した。

下表に作製した試料 101～121 の構成を示す。

試料 番号	各感色性に使用した A g X			膜面 p H	備考
	第 1 層	第 2 層	第 3 層		
	1 0 1	B - 1 A	G - 1 A	R - 1 A	5. 8 比較例
5	1 0 2	B - 2 A	G - 2 A	R - 2 A	5. 8 比較例
	1 0 3	B - 3 A	G - 3 A	R - 3 A	5. 8 比較例
	1 0 4	B - 1 A	G - 1 A	R - 1 A	5. 8 比較例
	1 0 5	B - 2 A	G - 2 A	R - 2 A	5. 8 本発明
	1 0 6	B - 3 A	G - 3 A	R - 3 A	5. 8 本発明
10	1 0 7	B - 4 A	G - 4 A	R - 4 A	5. 8 本発明
	1 0 8	B - 5 A	G - 5 A	R - 5 A	5. 8 本発明
	1 0 9	B - 6 A	G - 6 A	R - 6 A	5. 8 本発明
	1 1 0	B - 7 A	G - 7 A	R - 7 A	5. 8 本発明
	1 1 1	B - 8 A	G - 8 A	R - 8 A	5. 8 本発明
15	1 1 2	B - 9 A	G - 9 A	R - 9 A	5. 8 本発明
	1 1 3	B - 1 0 A	G - 1 0 A	R - 1 0 A	5. 8 本発明
	1 1 4	B - 1 1 A	G - 1 1 A	R - 1 1 A	5. 8 本発明
	1 1 5	B - 1 1 B	G - 1 1 B	R - 1 1 B	5. 8 本発明
	1 1 6	B - 1 1 A	G - 1 1 A	R - 1 1 A	5. 8 本発明
20	1 1 7	B - 1 1 A	G - 1 1 A	R - 1 1 A	5. 8 本発明
	1 1 8	B - 1 1 A	G - 1 1 A	R - 1 1 A	5. 8 本発明
	1 1 9	B - 1 1 A	G - 1 1 A	R - 1 1 A	6. 3 本発明
	1 2 0	B - 1 1 A	G - 1 1 A	R - 1 1 A	7. 2 本発明

1 2 1      B-1 1 C      G-1 1 C      R-1 1 C      5. 3      本発明

試料 番号	第1層のA g Xの表面に 吸着させた化合物 (S)		第3層のA g Xの表面に 吸着させた化合物 (S)		備考
	種類	含有量 (モル/A g モル)	種類	含有量 (モル/A g モル)	
5	1 0 1	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	比較例
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
10	1 0 2	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	比較例
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 0 3	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	比較例
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
15	1 0 4	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	比較例
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 0 5	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	本発明
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 0 6	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	本発明
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
20	1 0 7	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	本発明
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 0 8	S-2-2 $5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	本発明
		S-2-5 $3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	

	1 0 9	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 1 0	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
5	1 1 1	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 1 2	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
10	1 1 3	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 1 4	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 1 5	S - 1 - 4	$5 \times 10^{-4}$	S - 1 - 4	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 4 - 4	$5 \times 10^{-4}$	S - 4 - 4	$1.2 \times 10^{-4}$	
15	1 1 6	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 1 7	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
20	1 1 8	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 1 9	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明
		S - 2 - 5	$3 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.2 \times 10^{-4}$	
	1 2 0	S - 2 - 2	$5 \times 10^{-4}$	S - 2 - 2	$8 \times 10^{-4}$	本發明

	S-2-5	$3 \times 10^{-4}$	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$	
121	S-2-2	$7 \times 10^{-4}$	S-2-2	$1.2 \times 10^{-3}$	本発明
	S-2-5	$6 \times 10^{-4}$	S-2-5	$3.2 \times 10^{-4}$	

5	試料 番号	第5層のA g Xの表面に 吸着させた化合物 (S)		第1層塗布時にバインダー に吸着させた化合物 (S)		備考
		種類	含有量	種類	含有量	
			(モル/A g モル)		(モル/A g モル)	
10	101	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	なし	0	比較例
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	102	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	なし	0	比較例
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	103	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	なし	0	比較例
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
15		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	104	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	比較例
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	105	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本発明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
20	106	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本発明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	107	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本発明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			

	108	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	109	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
5	110	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	111	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	112	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明
10		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	113	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	114	S-2-2	$5 \times 10^{-4}$	S-2-2	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
15	115	S-1-4	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-4-4	$1.2 \times 10^{-4}$			
	116	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-1-4	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	117	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-3-6	$5 \times 10^{-4}$	本發明
20		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	118	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-4-4	$5 \times 10^{-4}$	本發明
		S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
	119	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本發明

	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
120	S-2-2	$8 \times 10^{-4}$	S-2-5	$5 \times 10^{-4}$	本発明
	S-2-5	$1.2 \times 10^{-4}$			
121	S-2-2	$1.2 \times 10^{-4}$	S-2-5	$9 \times 10^{-4}$	本発明
5	S-2-5	$3.2 \times 10^{-4}$			

試料 番号	第3層塗布時にバインダー 吸着させた化合物（S）		第5層塗布時にバインダー に吸着させた化合物（S）		備考	
	種類	含有量  （モル／A g モル）	種類	含有量  （モル／A g モル）		
10						
	1 0 1	なし	0	なし	0	比較例
	1 0 2	なし	0	なし	0	比較例
	1 0 3	なし	0	なし	0	比較例
15	1 0 4	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	比較例
	1 0 5	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 0 6	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 0 7	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 0 8	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
20	1 0 9	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 0	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 1	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 2	S－2－5	$6 \times 10^{-4}$	S－2－5	$8 \times 10^{-4}$	本発明



	1 1 3	S - 2 - 5	$6 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 4	S - 2 - 5	$6 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 5	S - 2 - 5	$6 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 6	S - 1 - 4	$6 \times 10^{-4}$	S - 1 - 4	$8 \times 10^{-4}$	本発明
5	1 1 7	S - 3 - 6	$6 \times 10^{-4}$	S - 3 - 6	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 8	S - 4 - 4	$6 \times 10^{-4}$	S - 4 - 4	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 1 9	S - 2 - 5	$6 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 2 0	S - 2 - 5	$6 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$8 \times 10^{-4}$	本発明
	1 2 1	S - 2 - 5	$9 \times 10^{-4}$	S - 2 - 5	$1.1 \times 10^{-4}$	本発明

10

### 《ハロゲン化銀写真感光材料の評価》

作製した試料 1 0 1 ~ 1 2 1 について、下記に記載の方法に従って、感度、カブリ、階調 ( $r$ )、保存性及び耐圧性の評価を行った。

(評価 1 : 高照度露光における感度及びカブリ評価)

- 15 各試料に対し、 $10^{-6}$ 秒露光のキセノンフラッシュ高照度露光用感光計(山下電装(株)製 SX-20 型)を用いてウェッジ露光し、露光後 5 分間放置した後、下記の処理工程に従って発色現像処理を行った。現像処理を行った各試料のイエロー画像反射濃度を、光学濃度計(コニカ製 PDA-65 型)を用いて測定し、縦軸—反射濃度 ( $D$ )、横軸—露光量 ( $\log E$ ) からなるイエロー
- 20 画像の特性曲線を作成して、以下のようにして各特性値を算出した。

試料の感度を下式 1 に従って計算した。ここで感度は、試料 1 0 1 における感度を 1 0 0 とする相対値で表記した。また、各々の特性曲線における最低濃度値を、カブリ濃度として試料 1 0 1 におけるカブリを 1 0 0 とする相対値で

表記した。

(評価2：階調( $r$ )評価)

次に、下式2に従って階調( $r$ )を計算し、試料101における階調( $r$ )を100とする相対値で表記した。

5 式1

感度 =  $1 / (\text{カブリ} + 1.0 \text{ の濃度を示す露光量})$

式2

階調( $r$ ) =  $1 / [\text{Log}(\text{カブリ} + 0.8 \text{ の濃度を示す露光量}) - \text{Log}(\text{カブリ} + 1.8 \text{ の濃度を示す露光量})]$

10 (評価3：保存性)

各試料を55℃40%RH条件下にて6日間保存した後、上記(評価1)と同様に発色現像処理を行い、各試料のカブリ濃度を試料作製直後に発色現像処理した試料101のカブリを100とする相対値で評価した。

(評価4：感光材料の耐圧性評価)

15 各試料に対し、 $10^{-6}$ 秒露光のキセノンフラッシュ高照度露光用感光計(山下電装(株)製SX-20型)を用いて、ブルーフィルターを介して青色光によりウェッジ露光した。露光後の各試料を、38℃の純水に45秒間浸漬させた後、下記の加圧方法に従って試料に圧力を加え、その後、下記の処理工程に従って発色現像処理を行った。

20 <加圧方法>

試料を水平な台に固定し、露光のウェッジの段と垂直方向に、荷重を加えた針を一定速度で移動されることにより試料に圧力を加えた。この時、針は試料への接触部が0.3mmのサファイヤ針を使用し、針の走査速度は1cm/秒、

荷重は10 g～100 gまで順次変化させた。

以上のようにして現像処理を行った各試料を目視で観察して、加圧による未露光部及び露光部での濃度変化と荷重の相関の観点から試料の耐圧性を評価した。尚、試料の優劣の評価はA～Eの5段階とし、加圧による濃度変化が観察されず最も優れた試料をA、加圧による濃度変化が低荷重から発生して最も耐圧性が劣る試料をEと表記し、AとEの間のレベルを等分にして、ランクB～Dとした。

〔発色現像処理〕

	処理工程	処理温度	時間	補充量
10	発色現像	38.0 ± 0.3 °C	45 秒	80 ml
	漂白定着	35.0 ± 0.5 °C	45 秒	120 ml
	安定化	30～34 °C	60 秒	150 ml
	乾燥	60～80 °C	30 秒	

（発色現像処理の各現像処理液の組成）

15 <発色現像液タンク液及び補充液>

	タンク液	補充液
純水	800 ml	800 ml
トリエチレンジアミン	2 g	3 g
ジエチレングリコール	10 g	10 g
20 臭化カリウム	0.01 g	—
塩化カリウム	3.5 g	—
亜硫酸カリウム	0.25 g	0.5 g
N-エチル-N-(βメタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-		

アミノアニリン硫酸塩	6.0 g	10.0 g
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	6.8 g	6.0 g
トリエタノールアミン	10.0 g	10.0 g
ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
5 蛍光増白剤 (4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)		
	2.0 g	2.5 g
炭酸カリウム	30 g	30 g
それぞれ、水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpHを10.10に、補充液はpHを10.60に調整した。		

## 10 &lt;漂白定着液タンク液及び補充液&gt;

ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	65 g
ジエチレントリアミン五酢酸	3 g
チオ硫酸アンモニウム (70%水溶液)	100 ml
2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール	2.0 g
15 亜硫酸アンモニウム (40%水溶液)	27.5 ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウムまたは氷酢酸でpHを5.0に調整した。

## &lt;安定化液タンク液及び補充液&gt;

o-フェニルフェノール	1.0 g
20 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
ジエチレングリコール	1.0 g
蛍光増白剤 (チノパールSFP)	2.0 g

1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	1. 8 g
塩化ビスマス (45%水溶液)	0. 65 g
硫酸マグネシウム・7水塩	0. 2 g
PVP (ポリビニルピロリドン)	1. 0 g
5 アンモニア水 (水酸化アンモニウム 25%水溶液)	2. 5 g
ニトリロ三酢酸・三ナトリウム塩	1. 5 g

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸またはアンモニア水でpHを7.5に調整した。

以上より得られた各評価結果を下表に示す。

	試料 番号	感度	カブリ	階調 ( $r$ )	保存性	耐圧性	備考
	1 0 1	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 4 5	E	比較例
5	1 0 2	1 1 0	9 3	1 1 5	1 3 7	D	比較例
	1 0 3	1 0 8	9 2	1 1 4	1 3 2	D	比較例
	1 0 4	1 1 0	9 5	1 1 9	1 3 5	E	比較例
	1 0 5	1 1 7	8 6	1 2 5	1 1 6	C	本発明
	1 0 6	1 1 8	8 7	1 2 6	1 1 4	C	本発明
10	1 0 7	1 2 1	8 4	1 2 9	1 0 8	B	本発明
	1 0 8	1 4 0	7 1	1 3 9	8 6	A	本発明
	1 0 9	1 4 2	7 0	1 3 7	8 3	A	本発明
	1 1 0	1 4 1	7 0	1 3 8	8 6	A	本発明
	1 1 1	1 3 6	7 4	1 3 0	9 0	B	本発明
15	1 1 2	1 3 5	7 3	1 3 1	8 7	B	本発明
	1 1 3	1 3 7	7 3	1 3 3	8 8	A	本発明
	1 1 4	1 4 3	7 0	1 3 3	8 3	A	本発明
	1 1 5	1 3 4	7 4	1 3 1	8 8	B	本発明
	1 1 6	1 3 5	7 5	1 3 0	8 9	B	本発明
20	1 1 7	1 3 3	7 3	1 3 3	8 7	A	本発明
	1 1 8	1 3 6	7 3	1 3 0	8 6	B	本発明
	1 1 9	1 2 9	7 7	1 2 8	9 6	B	本発明
	1 2 0	1 2 8	8 2	1 2 6	1 0 6	C	本発明

1 2 1      1 4 7      7 0      1 4 1      8 1      A      本発明

上表より明らかなように、本発明に係るハロゲン化銀乳剤を用いた各試料は、比較試料に対し、高照度露光時に高感度かつ低カブリで高 $\gamma$ 、かつ保存性及び  
 5 耐圧性も良好な結果が得られた。また緑感性及び赤感性についても同様に評価を行い、青感性と同様に本発明に係るハロゲン化銀乳剤を用いた各試料は優れた性能を示した。

## 実施例 2

実施例 1 にて作製した試料を 1 2 7 m m 巾のロール状に加工し、下記の様に  
 10 してデジタル露光適性を評価した。

コニカカラー New CENTURIA 400 の現像済みネガ画像を、コニカ製フィルムスキャナ Q scan 1 2 0 2 J W を用いてデジタルデータ化し、アドビ社製ソフト photoshop (Ver. 5. 5) で取り扱える環境とした。取り込んだ画像に様々なサイズの文字と細線を加えて一つの画像デ  
 15 ータとして、下記の様なデジタル走査露光装置で露光できるように操作した。

光源として半導体レーザー GaAlAs (発振波長 808. 5 nm) を励起光源とした YAG 固体レーザー (発振波長 946 nm) を KNbO<sub>3</sub> の SHG 結晶により波長変換して取り出した 473 nm と、半導体レーザー GaAlAs (発振波長 808. 7 nm) を励起光源とした YVO<sub>4</sub> 固体レーザー (発振波長  
 20 1064 nm) を KTP の SHG 結晶により波長変換して取り出した 532 nm と、AlGaInP (発振波長約 670 nm) とを用いた。3色それぞれのレーザー光をポリゴンミラーにより走査方向に垂直方向に移動し、カラー印画紙上に順次走査露光できる様な装置を作製した。露光量は、半導体レーザーの

光量を電氣的にコントロールした。走査露光は400 dpi（尚、dpiとは2.54 cm当りのドット数を表す。）で行い、この時の1画素当たりの露光時間は $5 \times 10^{-8}$ 秒であった。

各試料において最適のプリント画像が得られるように露光量を種々調整した5 上で走査露光後、実施例1の処理を下記の様に變更し、キャビネサイズのプリント画像を得た。

実施例1において下記の様に變更した処理を行った。

	処理工程	処 理 温 度	時間	補充量
	発色現像	38.0 ± 0.3 °C	22 秒	81 ml
10	漂白定着	35.0 ± 0.5 °C	22 秒	54 ml
	安定化	30 ~ 34 °C	25 秒	150 ml
	乾 燥	60 ~ 80 °C	30 秒	

現像処理液の組成を下記に示す。

	<発色現像液タンク液及び補充液>	タンク液	補充液
15	純水	800 ml	800 ml
	ジエチレングリコール	10 g	10 g
	臭化カリウム	0.01 g	—
	塩化カリウム	3.5 g	—
	亜硫酸カリウム	0.25 g	0.5 g
20	N-エチル-N-(βメタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	6.0 g	10.5 g
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	3.5 g	6.0 g
	N,N-ビス(2-スルホエチル)ヒドロキシルアミン		



	3.5 g	6.0 g
トリエタノールアミン	10.0 g	10.0 g
ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
蛍光増白剤 (4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)		
5	2.0 g	2.5 g
炭酸カリウム	30 g	30 g
水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=10.1に、補充液はpH=10.6に調整する。		

<漂白定着液タンク液及び補充液>		タンク液	補充液
10	ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	100 g	50 g
	ジエチレントリアミン五酢酸	3 g	3 g
	チオ硫酸アンモニウム (70%水溶液)	200 ml	100 ml
	2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール		
15		2.0 g	1.0 g
	亜硫酸アンモニウム (40%水溶液)	50 ml	25 ml
水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウムまたは氷酢酸でpH=7.0に、補充液はpH6.5に調整する。			

<安定化液タンク液及び補充液>

20	o-フェニルフェノール	1.0 g
	5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
	2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
	ジエチレングリコール	1.0 g

蛍光増白剤（チノパール S F P）	2. 0 g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	1. 8 g
P V P	1. 0 g
アンモニア水（水酸化アンモニウム 25%水溶液）	2. 5 g
5 エチレンジアミン四酢酸	1. 0 g
亜硫酸アンモニウム（40%水溶液）	10 ml

水を加えて全量を 1 リットルとし、硫酸またはアンモニア水で  $pH = 7.5$  に調整する。

得られたプリント画像について、20 人の観察者により細線や文字の明瞭度、  
10 人物の肌色再現性、木々の緑の再現性を以下の基準で目視評価した。更に 10  
0 枚を露光した後、直ちに順次処理を実施し、1 枚目と 100 枚目についてプ  
リント再現性を以下の基準で目視評価した。

（1）細線及び文字の明瞭度の評価基準

◎：グレーの細線や文字が明瞭に区別できる

15 ○：グレーの細線や文字がはっきりと区別できるが、輪郭がややぼける

△：グレーの細線や文字を区別できるが、ぼやけが目立つ

×：グレーの細線や文字がぼやけ、区別が困難

（2）人物の肌色再現性

◎：明るく自然な再現

20 ○：自然な再現

△：やや不自然な再現

×：赤みが足りない

（3）木々の緑の再現性

◎：明るく鮮やかな再現

○：鮮やかな再現

△：ややくすんでいる

×：くすんでいる

5 (4) プリント再現性

◎：プリント差を認識できない

○：わずかなプリント差が認識できるが、ほぼ同一として扱える

△：若干のプリント差が認識でき、やや気になる

×：プリント差がはっきりと認識でき、実用上問題と考えられる

- 10 評価結果を下表に示す。本発明に関わる試料は細線や文字の明瞭度、人物の肌色再現性、木々の緑の再現性及びプリント再現性に対して何れも優れた性能を示した。

	試料 番号	細線や文字 の明瞭度	肌色再現性	木々の緑 の再現性	プリント 再現性	備考
	1 0 1	×	×	×	×	比較例
5	1 0 2	×	△	△	×	比較例
	1 0 3	×	△	△	×	比較例
	1 0 4	×	×	×	△	比較例
	1 0 5	○	○	○	○	本発明
	1 0 6	○	○	○	○	本発明
10	1 0 7	◎	◎	○	○	本発明
	1 0 8	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 0 9	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 1 0	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 1 1	◎	○	○	○	本発明
15	1 1 2	◎	○	○	○	本発明
	1 1 3	◎	○	○	○	本発明
	1 1 4	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 1 5	○	○	◎	○	本発明
	1 1 6	○	◎	○	○	本発明
20	1 1 7	○	◎	○	○	本発明
	1 1 8	○	◎	○	○	本発明
	1 1 9	◎	○	◎	○	本発明
	1 2 0	○	○	○	○	本発明

1 2 1      ◎                      ◎                      ◎                      ◎                      本発明

### 実施例 3

コニカカラー New CENTURIA 400 の現像済みネガ画像、コニ  
5 カクローム SINBI 200 ハイクォリティーの現像済みポジ画像、及びコニ  
カ製デジタルカメラ Digital Revio KD-200Z による撮像  
画像データから、各々以下のようにしてプリント画像を得た。

実施例 1 にて作製した試料を 127mm 巾のロール状に加工し、コニカ製デ  
ジタルミニラボシステム QD-21 SUPER (プリントプロセッサ QDP  
10 -1500 SUPER、処理ケミカルとして ECOJET-HQA-P を使用  
し、プロセス名 CPK-HQA-P に従って処理) にて露光処理して、実施例  
2 と同様に評価した。結果を下表に示す。実施例 2 と同様に、本発明に関わる  
試料において優れた効果が得られた。

	試料 番号	細線や文字 の明瞭度	肌色再現性	木々の緑 の再現性	プリント 再現性	備考
	1 0 1	×	×	×	×	比較例
5	1 0 2	×	△	△	×	比較例
	1 0 3	×	△	△	×	比較例
	1 0 4	×	×	×	△	比較例
	1 0 5	○	○	○	○	本発明
	1 0 6	○	○	○	○	本発明
10	1 0 7	◎	◎	○	○	本発明
	1 0 8	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 0 9	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 1 0	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 1 1	○	○	◎	○	本発明
15	1 1 2	○	○	◎	○	本発明
	1 1 3	○	○	◎	○	本発明
	1 1 4	◎	◎	◎	◎	本発明
	1 1 5	○	○	◎	○	本発明
	1 1 6	○	◎	○	○	本発明
20	1 1 7	○	◎	○	○	本発明
	1 1 8	○	◎	○	○	本発明
	1 1 9	◎	○	◎	○	本発明
	1 2 0	○	○	○	○	本発明

1 2 1



本発明

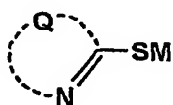
#### 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明により、露光光源や露光方式等が異なる様々なデジタル露光装置で露光した場合でも、高感度、低カブリ、良好な階調性、保存性、耐圧性を有し、文字画像の再現性や色再現性に優れたハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 支持体上に塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも1層有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子内部、ハロゲン化銀粒子表面及びバインダー中にそれぞれ下記一般式(S)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 一般式(S)



10

(式中、Qは5員もしくは6員の含窒素複素環を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子もしくは1価のカチオンを形成するに必要な基を表す。)

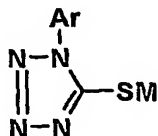
2. 前記ハロゲン化銀粒子内部において前記一般式(S)で表される化合物の含有濃度が異なる2相以上のハロゲン化銀相を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

3. 前記ハロゲン化銀粒子内部において前記一般式(S)で表される化合物の含有濃度が最大であるハロゲン化銀相の外側に、前記一般式(S)で表される化合物の含有濃度が最大であるハロゲン化銀相よりも前記一般式(S)で表される化合物の含有濃度が小さいハロゲン化銀相を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

4. 前記一般式(S)で表される化合物が下記一般式(S-2)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

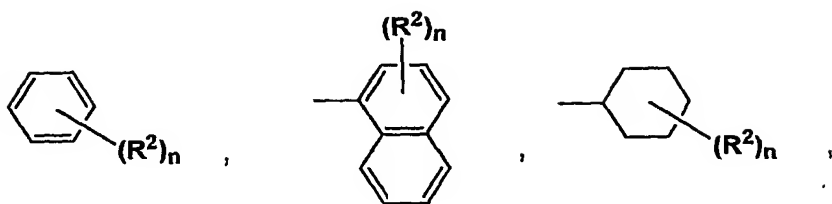


## 一般式(S-2)



5

(式中、Ar は下記で表される基を表し、



10

R<sup>2</sup>はアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基またはスルホンアミド基を表す。nは0～2の整数を表す。Mは一般式(S)

15 におけるMと同義である。)

5. 膜面pHが4～7であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

6. 請求の範囲第1項から第5項の何れか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を走査露光した後、発色現像処理することを特徴とする画像形成方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12113

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03C1/005, 1/015, 1/035, 1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03C1/005, 1/015, 1/035, 1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5134060 A (Konica Corp.), 28 July, 1992 (28.07.92), Claims; column 7, line 38 to column 10, line 7; examples & EP 399342 A2                      & JP 2-304551 A	1-5 6
X Y	JP 9-146213 A (Konica Corp.), 06 June, 1997 (06.06.97), Claims; Par. Nos. [0012] to [0060], [0137] (Family: none)	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	JP 10-171080 A (Konica Corp.), 26 June, 1998 (26.06.98), Claims; Par. Nos. [0007] to [0062], [0116] (Family: none)	1, 4, 5 2, 3, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
22 January, 2003 (22.01.03)Date of mailing of the international search report  
04 February, 2003 (04.02.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12113

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-112051 A (Konica Corp.), 21 April, 2000 (21.04.00), Claims; Par. Nos. [0014] to [0051], [0087]; examples (Family: none)	1, 4-6 2, 3
X Y	JP 2001-22018 A (Konica Corp.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims; Par. Nos. [0015] to [0055], [0092]; examples (Family: none)	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	JP 2001-174944 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 June, 2001 (29.06.01), Claims; Par. Nos. [0004] to [0013], [0040] (Family: none)	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	US 2002/076661 A (Konica Corp.), 20 June, 2002 (20.06.02), Claims; page 6, line 18 to page 9, line 47 & GB 2375612 A & JP 2002-99068 A	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	JP 2002-162707 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 June, 2002 (07.06.02), Claims; Par. Nos. [0006] to [0021], [0069] to [0078] (Family: none)	1, 4, 5 2, 3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> G03C1/005, 1/015, 1/035, 1/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> G03C1/005, 1/015, 1/035, 1/06

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 5134060 A (KONICA CORPORATION) 1992. 07. 28, 特許請求の範囲, 第7欄第38行-第10欄第7行, 実施例 & EP 399342 A2 & JP 2-304551 A	1-5 6
X Y	JP 9-146213 A (コニカ株式会社) 1997. 06. 06, 特許請求の範囲, 【0012】 - 【0060】, 【0137】 (ファミリーなし)	1, 4, 5 2, 3, 6
X	JP 10-171080 A (コニカ株式会社)	1, 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 01. 03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 敷

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献 .		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	1998.06.26, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0062】 , 【0116】 (ファミリーなし)	2, 3, 6
X Y	JP 2000-112051 A (コニカ株式会社) 2000.04.21, 特許請求の範囲, 【0014】 - 【0051】 , 【0087】 , 実施例 (ファミリー なし)	1, 4-6 2, 3
X Y	JP 2001-22018 A (コニカ株式会社) 2001.01.26, 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0055】 , 【0092】 , 実施例 (ファミリー なし)	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	JP 2001-174944 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.06.29, 特許請求の範囲, 【0004】 - 【0013】 , 【0040】 (ファミリーなし)	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	US 2002/076661 A1 (KONICA CORPORATION) 2002.06.20, 特許請求の範囲, 第6頁第18行-第9頁第47行 &GB 2375612 A & JP 2002-99068 A	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	JP 2002-162707 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.06.07, 特許請求の範囲, 【0006】 - 【0021】 , 【0069】 - 【0078】 (ファミリー なし)	1, 4-6 2, 3